

PATENT  
8007-1060

**IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Masaaki SHIMIZU et al.

Conf.

Application No. NEW NON-PROVISIONAL

Group

Filed March 30, 2004

Examiner

CYANIDE COMPOUND, OPTICAL FILTER, AND OPTICAL RECORDING  
MATERIAL

CLAIM TO PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

March 30, 2004

Sir:

Applicant(s) herewith claim(s) the benefit of the  
priority filing date of the following application(s) for the  
above-entitled U.S. application under the provisions of 35  
U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2003-101725	April 4, 2003
JAPAN	2004-035683	February 12, 2004

Certified copy(ies) of the above-noted application(s)  
is(are) attached hereto.

Respectfully submitted,

YOUNG & THOMPSON



---

Benoit Castel, Reg. No. 35,041  
745 South 23<sup>rd</sup> Street  
Arlington, VA 22202  
Telephone (703) 521-2297  
Telefax (703) 685-0573  
703) 979-4709

BC/ia

Attachment(s): 2 Certified Copy(ies)

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 4月 4日

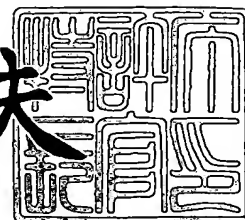
出願番号  
Application Number: 特願2003-101725  
[ST. 10/C]: [JP2003-101725]

出願人  
Applicant(s): 旭電化工業株式会社

2004年 2月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3010106



【書類名】 特許願

【整理番号】 AA0310

【提出日】 平成15年 4月 4日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C09B 57/00

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 旭電化工業株式会社内

    【氏名】 清水 正晶

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 旭電化工業株式会社内

    【氏名】 滋野 浩一

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 旭電化工業株式会社内

    【氏名】 矢野 亨

【特許出願人】

    【識別番号】 000000387

    【氏名又は名称】 旭電化工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100076532

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 羽鳥 修

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 013398

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711274

【プルーフの要否】 要

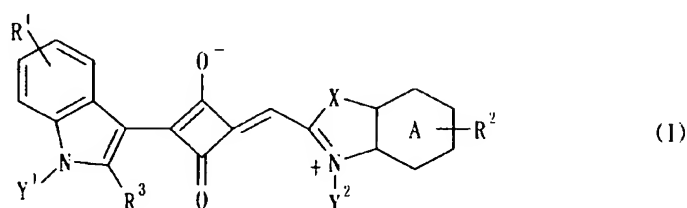
【書類名】 明細書

【発明の名称】 シアニン化合物、光学フィルター及び光学記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I) で表されるシアニン化合物。

【化 1】



(式中、環 A は、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、 $R^1$  及び  $R^2$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基又は炭素数 6～30 のアリール含有基を表し、 $R^3$  は、水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基又は炭素数 6～30 のアリール含有基を表し、X は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $-CR^4R^5-$ 、 $-NH-$  又は  $-NY'-$  を表し、 $Y^1$  及び  $Y^2$  は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1～30 の有機基を表し、 $R^4$  及び  $R^5$  は、各々独立に、炭素数 1～4 のアルキル基、ベンジル基、連結して炭素数 3～6 のシクロアルカン-1, 1-ジイル基を形成する基を表し、 $Y'$  は、炭素数 1～30 の有機基を表す。)

【請求項 2】 上記一般式 (I) において、X が、 $-CR^4R^5-$  である請求項 1 に記載のシアニン化合物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載のシアニン化合物を含有してなる光学フィルター。

【請求項 4】 画像表示装置用である請求項 3 に記載の光学フィルター。

【請求項 5】 基体上に光学記録層が形成された光学記録媒体において、該光学記録層に用いられる、請求項 1 又は 2 に記載のシアニン化合物を含有してなる光学記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なシアニン化合物、光学フィルター及び光学記録材料に関する。該シアニン化合物は、光学要素等、特に、画像表示装置用の光学フィルターに含有させる光吸収剤又はレーザ光による光学記録材料に用いられる光学記録剤として有用である。

#### 【0002】

##### 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

500～700 nmの範囲に強度の大きい吸収を有する化合物、特に極大吸収( $\lambda_{\max}$ )が550～620 nmにある化合物は、DVD-R等の光学記録媒体の光学記録層や、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)、陰極管表示装置(CRT)、蛍光表示管、電界放射型ディスプレイ等の画像表示装置用の光学フィルターにおいて、光学要素として用いられている。

#### 【0003】

上記の光学要素としては、スクアリリウム構造を有するシアニン化合物が検討されている。例えば、下記特許文献1～3には、インドール環とスクアリリウム構造を有するシアニン化合物が報告されている。しかし、これらの化合物は、光及び/又は熱に対する耐性が不十分であり、光学素子としての機能の持続性について満足できるものではなかった。

#### 【0004】

従って、本発明の目的は、特に、画像表示装置用の光学フィルター及びレーザ光による光学記録材料に用いられる光学要素に適した、耐光性及び耐熱性に優れた化合物を提供することにある。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開2002-228829号公報(請求項1、[0013]～[0028]  
化合物No. 1～16)

##### 【特許文献2】

特開2002-294094号公報(請求項1及び2、[0015]～[0040]  
化学式1～26)

## 【特許文献 3】

特開平 5-339233 号公報（請求項 1、[0003]、[0008]、[表 1]）

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

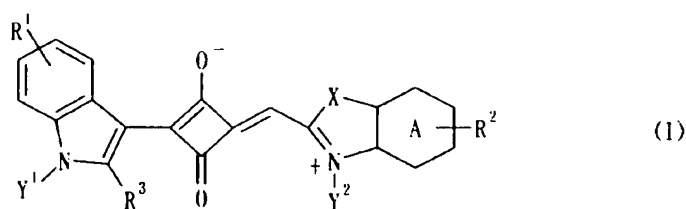
本発明者等は、検討を重ねた結果、スクアリリウム構造を有する特定のシアニン化合物が、耐光性及び耐熱性に優れることを見出し、本発明に到達した。

## 【0007】

本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、下記の一般式（I）で表されるシアニン化合物、該シアニン化合物を含有してなる光学フィルター、及び、基体上に光学記録層が形成された光学記録媒体において、該光学記録層に用いられる、該シアニン化合物を含有してなる光学記録材料を提供するものである。

## 【0008】

## 【化 2】



（式中、環 A は、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、 $R^1$  及び  $R^2$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基又は炭素数 6～30 のアリール含有基を表し、 $R^3$  は、水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基又は炭素数 6～30 のアリール含有基を表し、X は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $-CR^4R^5-$ 、 $-NH-$  又は  $-NY'-$  を表し、 $Y^1$  及び  $Y^2$  は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1～30 の有機基を表し、 $R^4$  及び  $R^5$  は、各々独立に、炭素数 1～4 のアルキル基、ベンジル基、連結して炭素数 3～6 のシクロアルカン-1, 1-ジイル基を形成する基を表し、 $Y'$  は、炭素数 1～30 の有機基を表す。）

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明のシアニン化合物、並びに該シアニン化合物を含有してなる光学フィルター及び光学記録材料について、さらに詳細に説明する。

### 【0010】

先ず、本発明のシアニン化合物について、以下に詳細に説明する。

上記一般式 (I) で表される本発明のシアニン化合物において、 $R^1$ 及び $R^2$ で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、炭素数1～8のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、 $n$ -オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル等が挙げられ、炭素数1～8のアルコキシ基としては、メチルオキシ、エチルオキシ、イソプロピルオキシ、プロピルオキシ、ブチルオキシ、ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ等が挙げられ、炭素数6～30のアリール含有基としては、フェニル、ナフチル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-イソプロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-イソブチルフェニル、4-第三ブチルフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、4-オクチルフェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、4-ステアリルフェニル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、2,4-ジ第三ブチルフェニル、2,5-ジ第三ブチルフェニル、2,6-ジ第三ブチルフェニル、2,4-ジ第三ペンチルフェニル、2,5-ジ第三アミルフェニル、2,5-ジ第三オクチルフェニル、2,4-ジクミルフェニル、シクロヘキシルフェニル、ビフェニル、2,4,5-トリメチルフェニル、ベンジル、フェネチル、2-フェニルプロパン-2-イル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、スチリル、シンナミル等が挙げられ、 $R^3$ で表される炭素数1～8で表されるアルキル基、炭素数6～30のアリール基としては、 $R^1$ と同様の基が挙げられる。



## 【0011】

また、上記一般式 (I) における X 中の基である  $R^4$  及び  $R^5$  で表される炭素数 1～4 のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチルが挙げられ、 $R^4$  と  $R^5$  とが連結して形成される炭素数 3～6 のシクロアルカン-1, 1-ジイル基としては、シクロプロパン-1, 1-ジイル、シクロブタン-1, 1-ジイル、2, 4-ジメチルシクロブタン-1, 1-ジイル、3-ジメチルシクロブタン-1, 1-ジイル、シクロペンタン-1, 1-ジイル、シクロヘキサン-1, 1-ジイル等が挙げられる。X 中の基である Y' で表される炭素数 1～30 の有機基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシルエチル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ペプタデシル、オクタデシル等のアルキル基、ビニル、1-メチルエテニル、2-メチルエテニル、プロペニル、ブテニル、イソブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、デセニル、ペンタデセニル、1-フェニルプロペン-3-イル等のアルケニル基、フェニル、ナフチル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-イソプロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-イソブチルフェニル、4-第三ブチルフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、4-オクチルフェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、4-ステアリルフェニル、2, 3-ジメチルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 5-ジメチルフェニル、2, 6-ジメチルフェニル、3, 4-ジメチルフェニル、3, 5-ジメチルフェニル、2, 4-ジ第三ブチルフェニル、シクロヘキシルフェニル等のアルキルアリアル基、ベンジル、フェネチル、2-フェニルプロパン-2-イル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、スチリル、シンナミル等のアリアルアルキル基等、これらがエーテル結合、チオエーテル結合で中断されたもの、例えば、2-メトキシエチル、3-メトキシ

プロピル、4-メトキシブチル、2-ブトキシエチル、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエトキシエチル、3-メトキシブチル、2-フェノキシエチル、3-フェノキシプロピル、2-メチルチオエチル、2-フェニルチオエチルが挙げられ、更にこれらの基は、アルコキシ基、アルケニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

### 【0012】

また、上記一般式 (I) における  $Y^1$  及び  $Y^2$  で表される炭素数 1～30 の有機基としては、 $Y'$  と同様の基が挙げられる。

### 【0013】

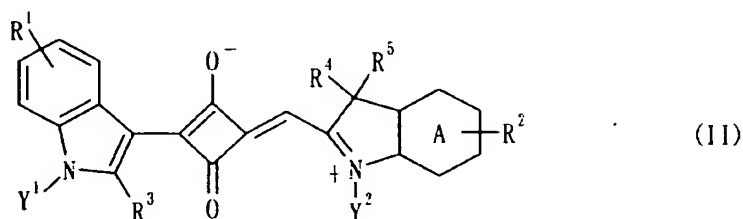
$Y'$ 、 $Y^1$  及び  $Y^2$  の導入方法は、特に制限されるものではないが、例えば、 $Y^1$  は、3H-インドール誘導体の NH 基と  $Hal-Y^1$  ( $Hal$ : フッ素、塩素、臭素、ヨウ素) 等のハロゲン化有機化合物とを反応させることで導入することができる。 $Y'$ 、 $Y^1$  及び  $Y^2$  は、炭素数が大きくなると分子量が大きくなり、これらの基を有する上記一般式 (I) で表される本発明のシアニン化合物のモル吸光係数が低下する場合があるので、 $Y'$ 、 $Y^1$  及び  $Y^2$  それぞれの炭素数は、20 以下が好ましく、10 以下がより好ましい。

### 【0014】

本発明のシアニン化合物の中でも、 $X$  が  $-CR^4R^5-$  であるもの、即ち下記一般式 (II) で表されるシアニン化合物が、特に耐光性に優れるので好ましい。

### 【0015】

#### 【化3】



(式中、環 A、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $Y^1$  及び  $Y^2$  は、上記一般式 (I) と同様である。)

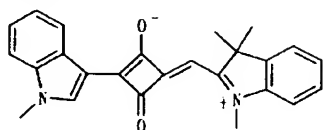
### 【0016】

本発明のシアニン化合物の具体例としては、下記化合物 No. 1 ~ 52 が挙げられる。

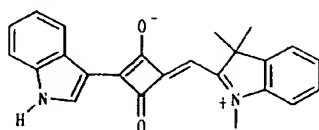
【0017】

【化4】

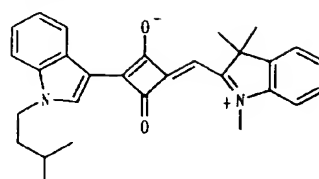
化合物No. 1



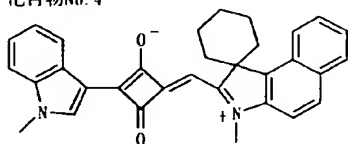
化合物No. 2



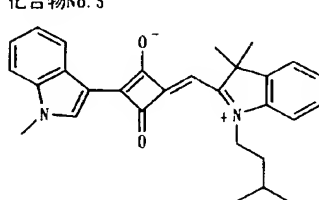
化合物No. 3



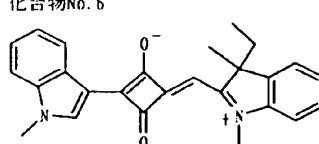
化合物No. 4



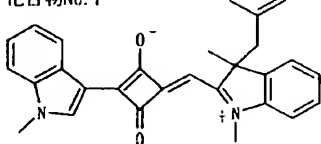
化合物No. 5



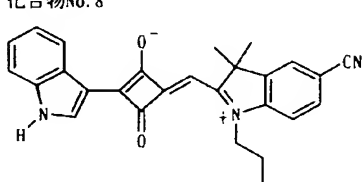
化合物No. 6



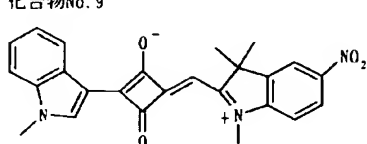
化合物No. 7



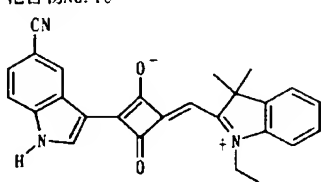
化合物No. 8



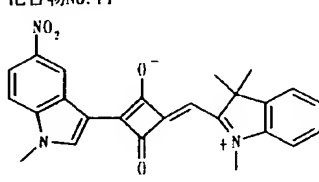
化合物No. 9



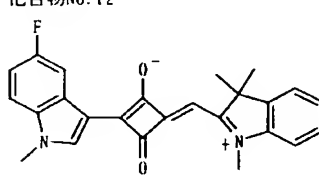
化合物No. 10



化合物No. 11



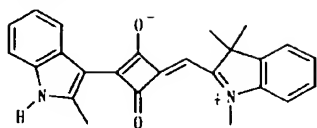
化合物No. 12



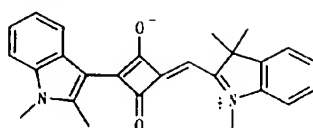
【0018】

## 【化5】

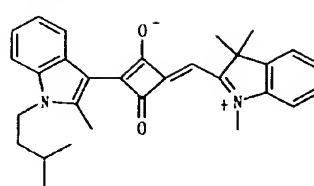
化合物No. 13



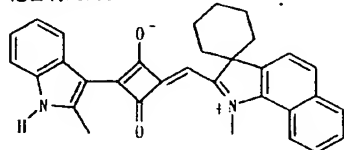
化合物No. 14



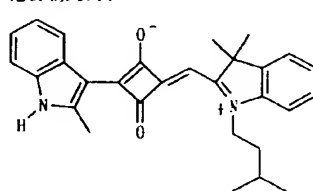
化合物No. 15



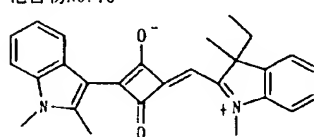
化合物No. 16



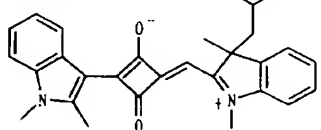
化合物No. 17



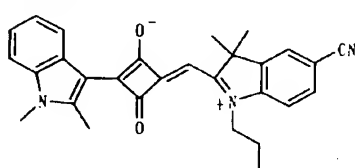
化合物No. 18



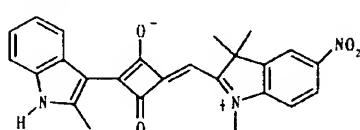
化合物No. 19



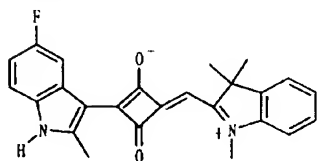
化合物No. 20



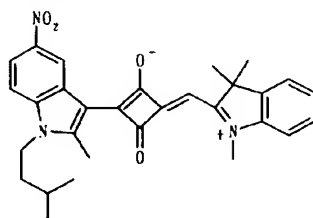
化合物No. 21



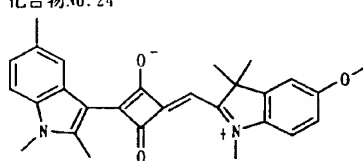
化合物No. 22



化合物No. 23



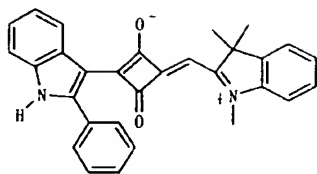
化合物No. 24



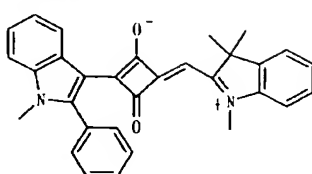
【0019】

## 【化 6】

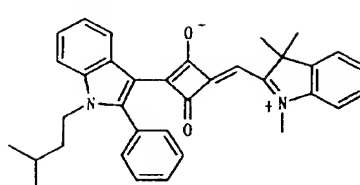
化合物No. 25



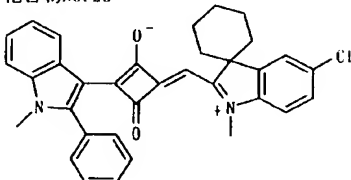
化合物No. 26



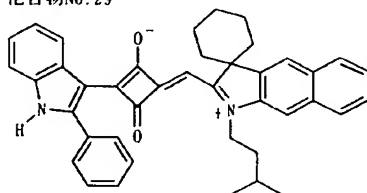
化合物No. 27



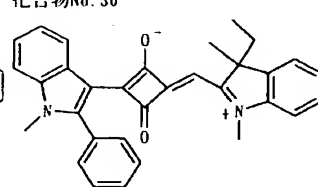
化合物No. 28



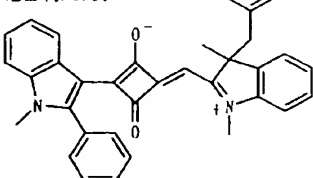
化合物No. 29



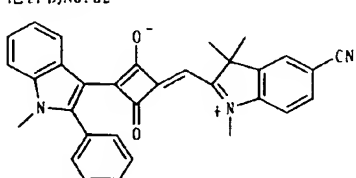
化合物No. 30



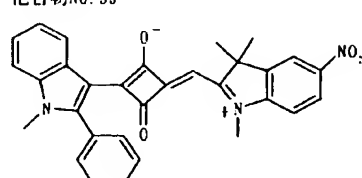
化合物No. 31



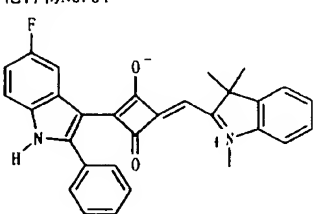
化合物No. 32



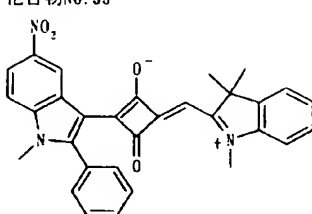
化合物No. 33



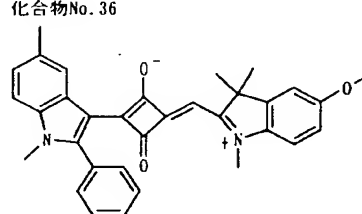
化合物No. 34



化合物No. 35



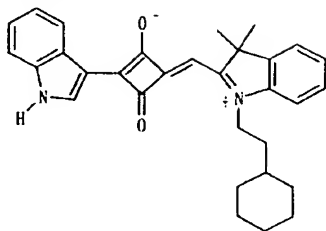
化合物No. 36



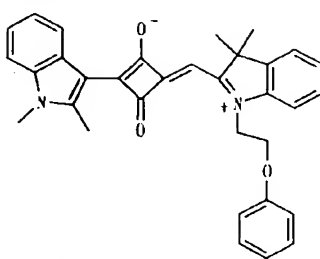
【0020】

## 【化 7】

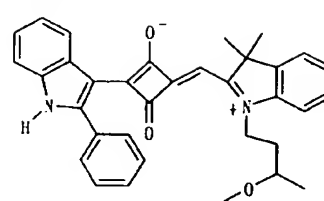
化合物No. 37



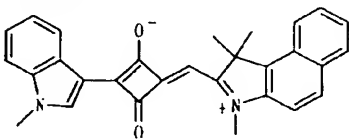
化合物No. 38



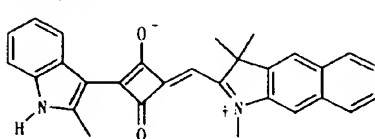
化合物No. 39



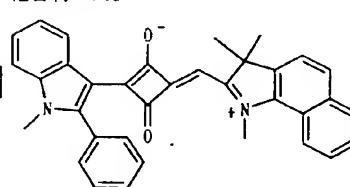
化合物No. 40



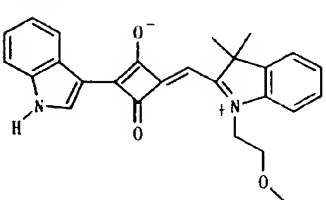
化合物No. 41



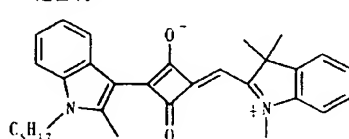
化合物No. 42



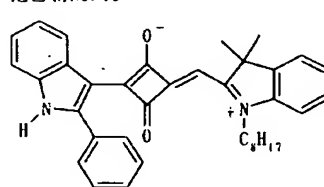
化合物No. 43



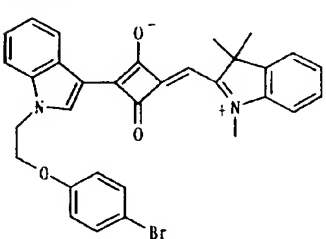
化合物No. 44



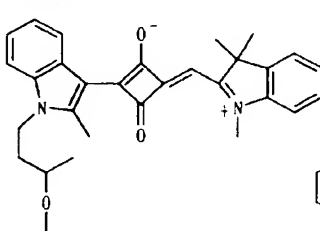
化合物No. 45



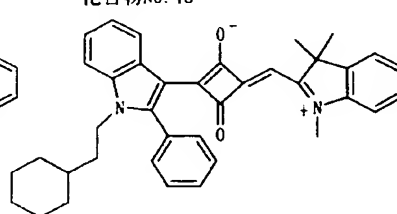
化合物No. 46



化合物No. 47



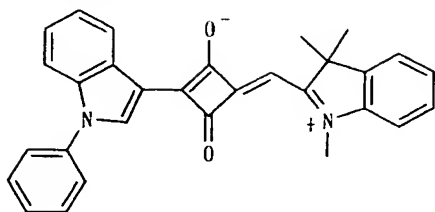
化合物No. 48



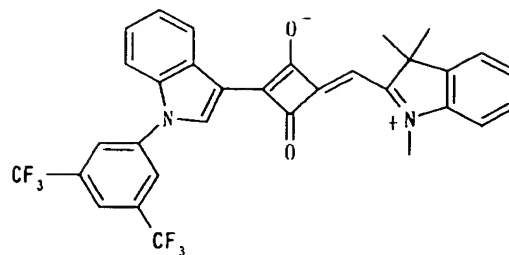
【0021】

## 【化 8】

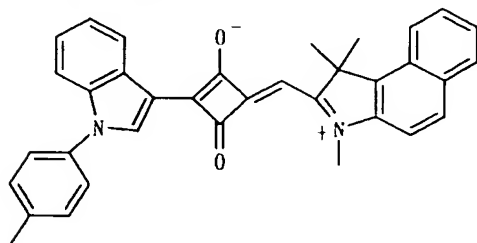
化合物No. 49



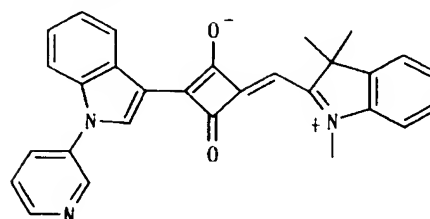
化合物No. 50



化合物No. 51



化合物No. 52

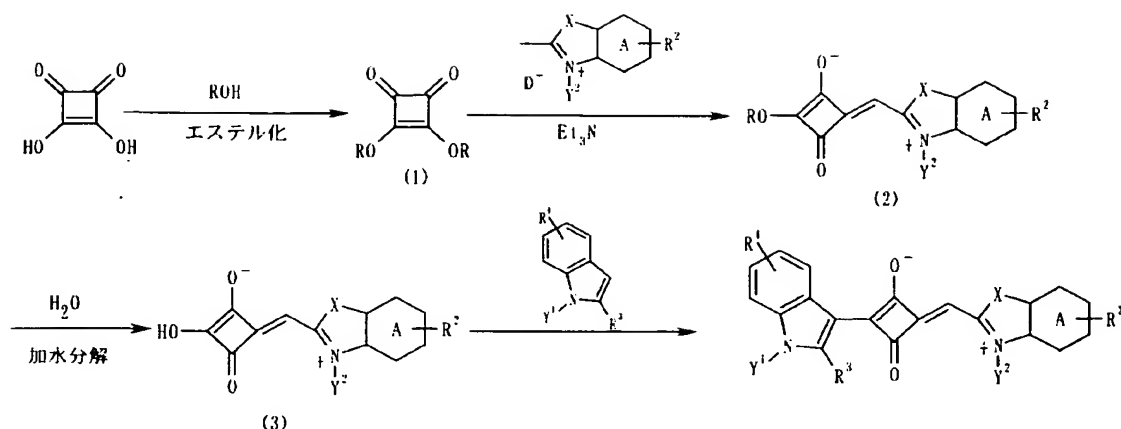


## 【0022】

上記一般式 (I) で表される本発明のシアニン化合物は、その製造方法は特に限定されず、周知一般の反応を利用した方法で得ることができるが、製造方法としては、例えば、下記【化9】に示されるルートの如く、該当する構造を有する環構造を誘導する化合物とスクエア酸誘導体との反応により合成する方法が挙げられる。

## 【0023】

## 【化9】



(式中、環A、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、X、 $Y^1$ 及び $Y^2$ は、上記一般式(I)と同様であり、Rは、アルキル基を表し、 $D^-$ は、ハロゲンアニオン又はスルホニルオキシアニオンを表す。)

## 【0024】

上記【化9】において、Dで表されるハロゲンとしては、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、スルホニルオキシとしては、フェニルスルホニルオキシ、4-メチルスルホニルオキシ、4-クロロスルホニルオキシ等が挙げられる。

## 【0025】

上述した本発明のシアニン化合物は、500～700 nmの範囲の光に対する光学要素、特に550～620 nmの範囲の光に対する光学要素として好適である。光学要素とは、特定の光を吸収することにより、機能を発揮する要素のことであり、具体的には、光吸収剤、光学記録剤、光増感剤等が挙げられる。例えば、光学記録剤は、DVD-R等の光学記録媒体における光学記録層に用いられ、光吸収剤は、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)、陰極管表示装置(CRT)、蛍光表示管、電界放射型ディスプレイ等の画像表示装置用の光学フィルターに用いられる。

## 【0026】

本発明のシアニン化合物は、光学特性、光安定性及び熱安定性に優れるばかりではなく、有機溶剤に対する溶解性が大きいという特徴も有している。この特徴



は、光学記録媒体や光学フィルターへの応用に有利である。

#### 【0027】

例えば、光学記録媒体へ応用する場合、光学ディスク等の光学記録層の形成には、光学記録剤を有機溶剤に溶解した溶液をスピコートやスプレー等の塗布する方法が一般的に用いられているので、光学記録剤として用いる化合物は、有機溶剤に対する溶解性が大きい方が光学記録層形成プロセスマージンが大きくなり有利である。また、一般に、有機溶剤への溶解性が大きい化合物は、合成樹脂との相溶性も良好であるので、合成樹脂中へ光学要素を均一に分散又は相溶させることが必要である、光学フィルターの製造においても有利である。

#### 【0028】

本発明のシアニン化合物を含有してなる本発明の光学フィルターについて、以下に説明する。

#### 【0029】

本発明のシアニン化合物は、吸収の半値幅が小さいので、表示に必要な光の吸収が小さく、本発明のシアニン化合物を含有する本発明の光学フィルターは、（近）赤外線リモコンの誤作動防止や表示画像の高品質化に用いられる画像表示装置用の光学フィルターとして特に好適なものである。

#### 【0030】

本発明の光学フィルターは、通常ディスプレイの前面に配置される。例えば、本発明の光学フィルターは、ディスプレイの表面に直接貼り付けてもよく、ディスプレイの前に前面板が設けられている場合は、前面板の表側（外側）又は裏側（ディスプレイ側）に貼り付けてもよい。

#### 【0031】

本発明の光学フィルターにおいて、本発明のシアニン化合物の使用量は、光学フィルターの単位面積当たり、通常  $1 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは  $5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$  であり、 $1 \text{ mg/m}^2$  未満の使用量では、光吸収効果を十分に発揮することができず、 $1000 \text{ mg/m}^2$  を超えて使用した場合には、フィルターの色目が強くなりすぎて表示品質等を低下させるおそれがあり、さらには、明度が低下するおそれもある。

**【0032】**

本発明の光学フィルターの代表的な構成としては、透明支持体に、必要に応じて、下塗り層、反射防止層、ハードコート層、潤滑層等の各層を設けたものが挙げられる。本発明のシアニン化合物や、本発明のシアニン化合物以外の色素化合物、各種安定剤等の任意成分を本発明の光学フィルターに含有させる方法としては、例えば、透明支持体又は任意の各層に含有させる方法、透明支持体又は任意の各層にコーティングする方法、各層間の接着剤に混入させる方法、各層とは別に本発明のシアニン化合物等の光吸収剤等を含有する光吸収層を設ける方法等が挙げられる。本発明のシアニン化合物は、各層間の接着剤に混入させる方法及び光吸収層を設ける方法に好適である。

**【0033】**

上記透明支持体の材料としては、例えば、ガラス等の無機材料；ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース（TAC）、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース等のセルロースエステル；ポリアミド；ポリカーボネート；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリスチレン；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン；ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルケトン；ポリエーテルイミド；ポリオキシエチレン、ノルボルネン樹脂等の高分子材料が挙げられる。透明支持体の透過率は80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。ヘイズは、2%以下であることが好ましく、1%以下であることがさらに好ましい。屈折率は、1.45～1.70であることが好ましい。

**【0034】**

これらの透明支持体中には、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤、無機微粒子等を添加したり、また、透明支持体には、各種の表面処理を施すことができる。

**【0035】**

上記無機微粒子としては、例えば、二酸化珪素、二酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、カオリン等が挙げられる。

#### 【0036】

上記各種表面処理としては、例えば、薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線照射処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理等が挙げられる。

#### 【0037】

上記下塗り層は、光吸収剤を含有する光吸収層を設ける場合に、透明支持体と光吸収層との間に用いる層である。上記下塗り層は、ガラス転移温度が $-60 \sim 60^{\circ}\text{C}$ のポリマーを含む層、光吸収層側の表面が粗面である層、又は光吸収層のポリマーと親和性を有するポリマーを含む層として形成する。また、下塗り層は、光吸収層が設けられていない透明支持体の面に下塗り層を設けて、透明支持体とその上に設けられる層（例えば、反射防止層、ハードコート層）との接着力を改善するために設けてもよく、光学フィルターと画像表示装置とを接着するための接着剤と光学フィルターとの親和性を改善するために設けてもよい。下塗り層の厚みは、 $2\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましく、 $5\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ がより好ましく、 $20\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ がさらに好ましく、 $50\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ がさらにまた好ましく、 $80\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ が最も好ましい。ガラス転移温度が $-60 \sim 60^{\circ}\text{C}$ のポリマーを含む下塗り層は、ポリマーの粘着性で、透明支持体とフィルター層とを接着する。ガラス転移温度が $-60 \sim 60^{\circ}\text{C}$ のポリマーは、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、ブタジエン、ネオプレン、スチレン、クロロプレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル又はメチルビニルエーテルの重合又はこれらの共重合により得ることができる。ガラス転移温度は、 $50^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $40^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましく、 $30^{\circ}\text{C}$ 以下であることがさらに好ましく、 $25^{\circ}\text{C}$ 以下であることがさらにまた好ましく、 $20^{\circ}\text{C}$ 以下であることが最も好ましい。下塗り層の $25^{\circ}\text{C}$ における弾性率は、 $1 \sim 1000\text{ MPa}$ であることが好ましく、 $5 \sim 800\text{ MPa}$ であることがさらに好ましく、 $10 \sim 500\text{ MPa}$ であることが最も好ましい。光吸収層側の表面が粗面である下塗り層は、粗面の上に光吸収層を形成することで、透明支

持体と光吸収層とを接着する。光吸収層側の表面が粗面である下塗り層は、ポリマーラテックスの塗布により容易に形成することができる。ラテックスの平均粒径は、 $0.02 \sim 3 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。光吸収層のバインダーポリマーと親和性を有するポリマーとしては、アクリル樹脂、セルロース誘導体、ゼラチン、カゼイン、でんぷん、ポリビニルアルコール、可溶性ナイロン及び高分子ラテックス等が挙げられる。また、本発明の光学フィルターにおいては、二以上の下塗り層を設けてもよい。下塗り層には、透明支持体を膨潤させる溶剤、マット剤、界面活性剤、帯電防止剤、塗布助剤、硬膜剤等を添加してもよい。

#### 【0038】

上記反射防止層においては、低屈折率層が必須である。低屈折率層の屈折率は、上記透明支持体の屈折率よりも低い。低屈折率層の屈折率は、 $1.20 \sim 1.55$ であることが好ましく、 $1.30 \sim 1.50$ であることがさらに好ましい。低屈折率層の厚さは、 $50 \sim 400 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $50 \sim 200 \text{ nm}$ であることがさらに好ましい。低屈折率層は、屈折率の低い含フッ素ポリマーからなる層（特開昭57-34526号、特開平3-130103号、特開平6-115023号、特開平8-313702号、特開平7-168004号の各公報記載）、ゾルゲル法により得られる層（特開平5-208811号、特開平6-299091号、特開平7-168003号の各公報記載）、あるいは微粒子を含む層（特公昭60-59250号、特開平5-13021号、特開平6-56478号、特開平7-92306号、特開平9-288201号の各公報に記載）として形成することができる。微粒子を含む層では、微粒子間又は微粒子内のミクロボイドとして、低屈折率層に空隙を形成することができる。微粒子を含む層は、 $3 \sim 50$ 体積%の空隙率を有することが好ましく、 $5 \sim 35$ 体積%の空隙率を有することがさらに好ましい。

#### 【0039】

広い波長領域の反射を防止するためには、上記反射防止層において、低屈折率層に加えて、屈折率の高い層（中・高屈折率層）を積層することが好ましい。高屈折率層の屈折率は、 $1.65 \sim 2.40$ であることが好ましく、 $1.70 \sim 2$

・ 20 であることがさらに好ましい。中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との中間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1.50～1.90 であることが好ましく、1.55～1.70 であることがさらに好ましい。中・高屈折率層の厚さは、5 nm～100  $\mu$ m であることが好ましく、10 nm～10  $\mu$ m であることがさらに好ましく、30 nm～1  $\mu$ m であることが最も好ましい。中・高屈折率層のヘイズは、5 % 以下であることが好ましく、3 % 以下であることがさらに好ましく、1 % 以下であることが最も好ましい。中・高屈折率層は、比較的高い屈折率を有するポリマーバインダーを用いて形成することができる。屈折率が高いポリマーとしては、ポリスチレン、スチレン共重合体、ポリカーボネート、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、環状（脂環式又は芳香族）イソシアネートとポリオールとの反応で得られるポリウレタン等が挙げられる。その他の環状（芳香族、複素環式、脂環式）基を有するポリマーや、フッ素以外のハロゲン原子を置換基として有するポリマーも、屈折率が高い。二重結合を導入してラジカル硬化を可能にしたモノマーの重合反応により形成されたポリマーを用いてもよい。

#### 【0040】

さらに高い屈折率を得るため、上記ポリマーバインダー中に無機微粒子を分散してもよい。無機微粒子の屈折率は、1.80～2.80 であることが好ましい。無機微粒子は、金属の酸化物又は硫化物から形成することが好ましい。金属の酸化物又は硫化物としては、酸化チタン（例えば、ルチル、ルチル／アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造）、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、硫化亜鉛等が挙げられる。これらの中でも、酸化チタン、酸化錫及び酸化インジウムが特に好ましい。無機微粒子は、これらの金属の酸化物又は硫化物を主成分とし、さらに他の元素を含むことができる。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量（重量%）が多い成分を意味する。他の元素としては、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、P、S 等が挙げられる。被膜形成性で溶剤に分散し得るか、それ自身が液状である無機材料、例えば、各種元素のアルコキシド、有機酸の塩、配位性化合物と結合した配位化合物（例えばキレート化合

物)、活性無機ポリマーを用いて、中・高屈折率層を形成することもできる。

#### 【0041】

上記反射防止層の表面には、アンチグレア機能（入射光を表面で散乱させて、膜周囲の景色が膜表面に移るのを防止する機能）を付与することができる。例えば、透明フィルムの表面に微細な凹凸を形成し、そしてその表面に反射防止層を形成するか、あるいは、反射防止層を形成後、エンボスロールにより表面に凹凸を形成することにより、アンチグレア機能を有する反射防止層を得ることができる。アンチグレア機能を有する反射防止層は、一般に3～30%のヘイズを有する。

#### 【0042】

上記ハードコート層は、上記透明支持体の硬度よりも高い硬度を有する。ハードコート層は、架橋しているポリマーを含むことが好ましい。ハードコート層は、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系のポリマー、オリゴマー又はモノマー（例えば紫外線硬化型樹脂）等を用いて形成することができる。シリカ系材料からハードコート層を形成することもできる。

#### 【0043】

上記反射防止層（低屈折率層）の表面には、潤滑層を形成してもよい。潤滑層は、低屈折率層表面に滑り性を付与し、耐傷性を改善する機能を有する。潤滑層は、ポリオルガノシロキサン（例えばシリコンオイル）、天然ワックス、石油ワックス、高級脂肪酸金属塩、フッ素系潤滑剤又はその誘導体等を用いて形成することができる。潤滑層の厚さは、2～20 nmであることが好ましい。

#### 【0044】

上述した各層とは別に光吸収層を設ける場合は、本発明のシアニン化合物をそのまま使用することもでき、バインダーを使用することもできる。バインダーとしては、例えば、ゼラチン、カゼイン、澱粉、セルロース誘導体、アルギン酸等の天然高分子材料、あるいは、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、スチレン-ブタジエンコポリマー、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアミド等の合成高分子材料が用いられる。

## 【 0 0 4 5 】

上記の下塗り層、反射防止層、ハードコート層、潤滑層、光吸収層等は、一般的な塗布方法により形成することができる。塗布方法としては、ディップコート法、エアークナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、ホッパーを使用するエクストルージョンコート法（米国特許第 2 6 8 1 2 9 4 号明細書記載）等が挙げられる。二以上の層を同時塗布により形成してもよい。同時塗布法については、例えば、米国特許第 2 7 6 1 7 9 1 号、米国特許第 2 9 4 1 8 9 8 号、米国特許第 3 5 0 8 9 4 7 号、米国特許第 3 5 2 6 5 2 8 号の各明細書及び原崎勇次著「コーティング工学」2 5 3 頁（1 9 7 3 年朝倉書店発行）に記載がある。

## 【 0 0 4 6 】

次に、基体上に光学記録層が形成された光学記録媒体において、該光学記録層に用いられる、本発明のシアニン化合物を含有してなる本発明の光学記録材料について、以下に説明する。

## 【 0 0 4 7 】

前記一般式（I）で表される本発明のシアニン化合物は、情報をレーザ等による熱的情報パターンとして付与することにより記録する光学記録媒体における光学記録層に使用される光学記録材料にも有用であり、特に DVD-R の光学記録層に使用される光学記録材料に好適である。なお、本発明の光学記録材料は、光学記録層を形成するために用いられる材料であり、前記一般式（I）で表される本発明のシアニン化合物、及び前記一般式（I）で表される本発明のシアニン化合物と後述する有機溶媒や各種化合物との混合物のことである。

## 【 0 0 4 8 】

上記光学記録媒体の光学記録層の形成方法としては、一般には、メタノール、エタノール等の低級アルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルジグリコール等のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシエチル等のエステル類；アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類；2, 2

、3, 3-テトラフルオロプロパノール等のフッ化アルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；メチレンジクロライド、ジクロロエタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素類等の有機溶媒に、本発明のシアニン化合物及び各種化合物を溶解した溶液を、基体上に、スピンコート、スプレー、ディッピング等で塗布する湿式塗布法、蒸着法、スパッタリング法等が挙げられる。

#### 【0049】

上記光学記録層の厚さは、通常0.001～10 $\mu$ mであり、好ましくは0.01～5 $\mu$ mである。

#### 【0050】

また、本発明の光学記録材料中における本発明のシアニン化合物の含有量は、本発明の光学記録材料に含まれる固形分中、50～100重量%が好ましい。

#### 【0051】

本発明の光学記録材料は、本発明のシアニン化合物のほかに、必要に応じて、シアニン系化合物、アゾ系化合物、フタロシアニン系化合物等の、光学記録層に用いられる、本発明のシアニン化合物以外の化合物；ポリエチレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート等の樹脂類；界面活性剤；帯電防止剤；滑剤；難燃剤；ヒンダードアミン等のラジカル捕捉剤；フェロセン誘導体等のピット形成促進剤；分散剤；酸化防止剤；架橋剤；耐光性付与剤等を含有してもよい。さらに、本発明の光学記録材料は、一重項酸素等のクエンチャーとして芳香族ニトロソ化合物、アミニウム化合物、イミニウム化合物、ビスイミニウム化合物、遷移金属キレート化合物等を含有してもよく、クエンチャーアニオンを用いてもよい。本発明の光学記録材料において、これらの各種化合物は、本発明の光学記録材料に含まれる固形分中、0～50重量%の範囲となる量で使用される。

#### 【0052】

また、上記光学記録層上には、金、銀、アルミニウム、銅等を用いて蒸着法あるいはスパッタリング法により反射膜を形成することもできるし、アクリル樹脂、紫外線硬化性樹脂等により保護層を形成することもできる。

#### 【0053】

#### 【実施例】



以下、製造例、評価例、実施例及び比較例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は、以下の実施例等によって何ら制限を受けるものではない。

#### 【0054】

(製造例1) 化合物No. 1の合成

窒素置換した反応フラスコに、スクエア酸0.088mol、1-ブタノール60g及びトルエン30gを仕込み、生成する水を除去しながら110℃で還流した。理論量の水を除去した後、更に窒素ガスを吹き込みながら溶媒を20ml留去した。系内にスクエア酸が存在しないことを確認後、溶媒を完全に除去し、スクエア酸のジブチルエステル(前記〔化9〕における(1))を収率100%で得た。窒素置換した反応フラスコに、2-メチルインドリウム誘導体のヨウ素塩0.053mol、トリエチルアミン0.079mol及びエタノール86gを仕込み、室温で攪拌し、均一に混合した後、室温でスクエア酸のジブチルエステルを0.053mol滴下した。更に室温で5時間攪拌後、静置して得られた結晶をメタノールで洗浄し、中間体a(前記〔化9〕における(2)に相当)を収率86%で得た。窒素置換した反応フラスコに、上記の中間体a; 0.039mol、酢酸104g及び水52gを仕込み、100℃で5時間還流させた。反応液を濃縮乾固させて得られた固体を酢酸エチルで洗浄し、中間体b(前記〔化9〕における(3)に相当)を収率83%で得た。窒素置換した反応フラスコに、中間体b; 0.012mol、インドール誘導体0.012mol、1-ブタノール27g及びトルエン13.5gを仕込み、80~85℃で窒素を吹き込み、溶媒を留出させながら、HPLCで中間体bのピークが消失するまで反応を行った。室温まで冷却した後、反応液に酢酸エチルを加えて析出させた結晶を濾取し、酢酸エチルで洗浄した後、160℃で真空乾燥を行い、目的物である化合物No. 1を収率85%で得た。

#### 【0055】

得られた化合物No. 1については、分析を行って同定した。分析結果を以下に示す。

(分析結果)

①<sup>1</sup>H-NMR (DMSO溶媒)

(ピークトップのケミカルシフト ppm; 多重度; プロトン数)

(1.83; s; 6)、(3.86; s; 3)、(4.00; s; 3)、(6.11; s; 1)、(7.31-7.43; m; 3)、(7.51-7.55; t; 1)、(7.61-7.66; t; 2)、(7.72; 7.74; d; 1)、(8.45; s; 1)、(8.70-8.72; d; 2)

②IR吸収 (4000-1000 cm<sup>-1</sup>の間での特に大きな吸収)

1604、1499、1458、1414、1297、1228、1090、1061

## ③CHN元素分析 (理論値 C: 78.5%、H: 5.80%、N: 7.32%)

C: 78.3%、H: 5.78%、N: 7.30%

## ④UV吸収測定 (クロロホルム溶媒)

λ<sub>max</sub>; 587 nm、ε; 1.76 × 10<sup>5</sup>

## ⑤分解温度 (TG-DTA: 100 ml/分窒素気流中、昇温 10℃/分)

281℃; ピークトップ

## 【0056】

(製造例 2) 化合物 No. 2 の合成

窒素置換した反応フラスコに、上記実施例 1 と同様の操作により得た中間体 b; 0.006 mol、インドール誘導体 0.006 mol、1-ブタノール 13 g 及びトルエン 6.5 g を仕込み、80~85℃で窒素を吹き込み、溶媒を留出させながら、HPLCで中間体 b のピークが消失するまで反応を行った。室温まで冷却した後、反応液に酢酸エチルを加えて析出させた結晶を濾取し、酢酸エチルで洗浄した後、160℃で真空乾燥を行い、目的物である化合物 No. 2 を収率 30% で得た。

## 【0057】

得られた化合物 No. 2 については、分析を行って同定した。分析結果を以下に示す。

(分析結果)

①<sup>1</sup>H-NMR (DMSO溶媒)

(ピークトップのケミカルシフト ppm; 多重度; プロトン数)

(1.86; s; 6)、(3.88; s; 3)、(6.14; s; 1)、(7.28-7.35; m; 2)、(7.44-7.48; t; 1) (7.56-7.58; d; 2)、(7.67-7.69; d; 1)、(7.75-7.77; d; 1)、(8.42; s; 1)、(8.71-8.73; d; 1) (12.36; s; 1)

②IR吸収 (4000-1000 cm<sup>-1</sup>の間での特に大きな吸収)

1597、1499、1476、1456、1436、1417、1315、1196、1179、1116、1063

## ③CHN元素分析 (理論値 C: 78.2%、H: 5.47%、N: 7.60%)

C: 78.2%、H: 5.44%、N: 7.51%

## ④UV吸収測定 (クロロホルム溶媒)

λ<sub>max</sub>; 578 nm、ε; 1.41 × 10<sup>5</sup>

## ⑤分解温度 (TG-DTA: 100 ml/分窒素気流中、昇温10℃/分)

286℃; ピークトップ

## 【0058】

(製造例3) 化合物No. 4の合成

窒素置換した反応フラスコに、2-メチルインドリウム誘導体のトルエンスルホン酸塩0.044 mol、トリエチルアミン0.066 mol及びエタノール74 gを仕込み、室温で攪拌し、均一に混合した後、上記製造例1と同様にして得たスクエア酸のジブチルエステル0.044 molを室温で滴下した。更に室温で5時間攪拌後、静置して得られた結晶をメタノールで洗浄し、中間体c (前記〔化9〕における(2)に相当)を収率79%で得た。窒素置換した反応フラスコに、上記中間体c; 0.034 mol、酢酸120 g及び水60 gを仕込み、100℃で5時間還流させた。反応液を濃縮乾固させて得られた固体を酢酸エチルで洗浄し、中間体d (前記〔化9〕における(3)に相当)を収率40%で得た。窒素置換した反応フラスコに、中間体d; 0.0056 mol、インドー

ル誘導体 0.0056 mol、1-ブタノール 26 g 及びトルエン 13.0 g を仕込み、80～85℃で窒素を吹き込み、溶媒を留出させながら、HPLCで中間体 d のピークが消失するまで反応を行った。室温まで冷却した後、反応液に酢酸エチルを加えて析出させた結晶を濾取し、酢酸エチルで洗浄した後、160℃で真空乾燥を行い、目的物である化合物 No. 4 を収率 30% で得た。

#### 【0059】

得られた化合物 No. 4 については、分析を行って同定した。分析結果を以下に示す。

(分析結果)

##### ①<sup>1</sup>H-NMR (DMSO 溶媒)

(ピークトップのケミカルシフト ppm; 多重度; プロトン数)

(1.85-2.11; m; 8) (2.4-2.75; m; 2) (3.98; s; 3)、(3.27; s; 3)、(6.32; s; 1)、(7.26-7.30; t; 1)、(7.34-7.37; t; 1)、(7.57-7.60; d; 1)、(7.69-7.73; t; 1)、(7.83-7.86; t; 1)、(7.97-8.00; d; 1)、(8.24-8.30; m; 3)、(8.43-8.45; d; 1)、(8.67-8.69; d; 1)

##### ②IR 吸収 (4000-1000 cm<sup>-1</sup>の間での特に大きな吸収)

3450、1601、1490、1469、1440、1349、1317、1231、1100、1093、1078

##### ③CHN 元素分析 (理論値 C: 81.3%、H: 5.97%、N: 5.93%)

C: 81.1%、H: 5.95%、N: 5.89%

##### ④UV 吸収測定 (クロロホルム溶媒)

λ<sub>max</sub>; 607 nm、ε; 1.01 × 10<sup>5</sup>

##### ⑤分解温度 (TG-DTA: 100 ml/分窒素気流中、昇温 10℃/分)

259℃; ピークトップ

#### 【0060】

(製造例 4) 化合物 No. 5 の合成

窒素置換した反応フラスコに、2-メチルインドリウム誘導体のヨウ素塩 0.030 mol、トリエチルアミン 0.045 mol 及びエタノール 45 g を仕込み、室温で攪拌し、均一に混合した後、上記製造例 1 と同様にして得たスクエア酸のジブチルエステル 0.030 mol を室温で滴下した。更に室温で 5 時間攪拌後、静置して得られた結晶をメタノールで洗浄し、中間体 e (前記〔化 9〕における (2) に相当) を収率 64% で得た。窒素置換した反応フラスコに、上記中間体 e ; 0.018 mol、酢酸 60 g 及び水 30 g を仕込み、100℃で 5 時間還流させた。反応液を濃縮乾固させて得られた固体を酢酸エチルで洗浄し、中間体 f (前記〔化 9〕における (3) に相当) を収率 70% で得た。窒素置換した反応フラスコに、中間体 f ; 0.006 mol、インドール誘導体 0.006 mol、1-ブタノール 28 g 及びトルエン 14 g を仕込み、80~85℃で窒素を吹き込み、溶媒を留出させながら、HPLC で中間体 f のピークが消失するまで反応を行った。室温まで冷却した後、反応液に酢酸エチルを加えて析出させた結晶を濾取し、酢酸エチルで洗浄した後、160℃で真空乾燥を行い、目的物である化合物 No. 5 を収率 61% で得た。

#### 【0061】

得られた化合物 No. 5 については、分析を行って同定した。分析結果を以下に示す。

(分析結果)

##### ①<sup>1</sup>H-NMR (DMSO 溶媒)

(ピークトップのケミカルシフト ppm ; 多重度 ; プロトン数)

(1.09-1.11 ; d ; 6)、(1.69-1.75 ; m ; 2)、(1.82-1.90 ; m+s ; 7)、(4.03 ; s ; 3)、(4.34-4.38 ; t ; 2)、(6.15 ; s ; 1)、(7.33-7.45 ; m ; 3)、(7.53-7.57 ; t ; 1)、(7.62-7.66 ; m ; 2)、(7.75-7.77 ; d ; 1)、(8.47 ; s ; 1)、(8.72-8.73 ; d ; 1)

##### ②IR 吸収 (4000-1000 cm<sup>-1</sup>の間での特に大きな吸収)

3434、1600、1495、1452、1415、1306、1287、1230、1196、1092、1063

③CHN元素分析 (理論値 C: 79.4%、H: 6.89%、N: 6.39%)

C: 79.0%、H: 6.87%、N: 6.35%

④UV吸収測定 (クロロホルム溶媒)

$\lambda_{\max}$ ; 587 nm、 $\epsilon$ ;  $1.88 \times 10^5$

⑤分解温度 (TG-DTA: 100 ml/分窒素気流中、昇温10℃/分)

271℃; ピークトップ

### 【0062】

(製造例5) 化合物No. 14の合成

窒素置換した反応フラスコに、上記実施例1と同様の操作により得た中間体b; 0.01 mol、インドール誘導体0.01 mol、1-ブタノール28 g及びトルエン14 gを仕込み、80~85℃で窒素を吹き込み、溶媒を留出させながら、HPLCで中間体bのピークが消失するまで反応を行った。室温まで冷却した後、反応液に酢酸エチルを加えて析出させた結晶を濾取し、酢酸エチルで洗浄した後、160℃で真空乾燥を行い、目的物である化合物No. 14を収率92%で得た。

### 【0063】

得られた化合物No. 14については、分析を行って同定した。分析結果を以下に示す。

(分析結果)

①<sup>1</sup>H-NMR (DMSO溶媒)

(ピークトップのケミカルシフト ppm; 多重度; プロトン数)

(1.84; s; 6)、(3.23; s; 3)、(3.84; s; 3)、(3.85; s; 3)、(6.08; s; 1)、(7.24-7.33; m; 2)、(7.39-7.42; t; 1)、(7.52-7.58; m; 2)、(7.62-7.64; d; 1)、(7.71-7.73; d; 1)、(9.01-9.03; d; 1)

②IR吸収 (4000-1000 cm<sup>-1</sup>の間での特に大きな吸収)

1600、1480、1453、1428、1392、1296、1210、1

087、1068

③CHN元素分析 (理論値 C: 78.8%、H: 6.10%、N: 7.07%)

C: 78.5%、H: 6.05%、N: 7.07%

④UV吸収測定 (クロロホルム溶媒)

$\lambda_{\max}$ ; 602 nm、 $\epsilon$ ;  $1.79 \times 10^5$

⑤分解温度 (TG-DTA: 100 ml/分窒素気流中、昇温 10°C/分)

287°C; ピークトップ

#### 【0064】

(製造例 6) 化合物 No. 22 の合成

窒素置換した反応フラスコに、上記実施例 1 と同様の操作により得た中間体 b; 0.006 mol、インドール誘導体 0.006 mol、1-ブタノール 13 g 及びトルエン 6.5 g を仕込み、80~85°C で窒素を吹き込み、溶媒を留出させながら、HPLC で中間体 b のピークが消失するまで反応を行った。室温まで冷却した後、反応液に酢酸エチルを加えて析出させた結晶を濾取し、酢酸エチルで洗浄した後、160°C で真空乾燥を行い、目的物である化合物 No. 22 を収率 88% で得た。

#### 【0065】

得られた化合物 No. 22 については、分析を行って同定した。分析結果を以下に示す。

①<sup>1</sup>H-NMR (DMSO 溶媒)

(ピークトップのケミカルシフト ppm; 多重度; プロトン数)

(1.85; s; 6)、(3.13; s; 3)、(3.87; s; 3)、(6.10; s; 1)、(7.04-7.9; m; 1)、(7.38-7.45; m; 2)、(7.53-7.57; t; 1)、(7.65-7.67; d; 1)、(7.73-7.75; d; 1)、(8.75-8.78; d; 1)、(12.3; s; 1)

②IR 吸収 (4000-1000 cm<sup>-1</sup>の間での特に大きな吸収)

1598、1567、1452、1425、1374、1350、1291、1

241、1201、1156、1097、1072、1000

③CHN元素分析 (理論値 C: 75.0%、H: 5.29%、N: 7.00%)

C: 74.7%、H: 5.32%、N: 7.02%

④UV吸収測定 (クロロホルム溶媒)

$\lambda_{\max}$ ; 590 nm、 $\epsilon$ ;  $1.49 \times 10^5$

⑤分解温度 (TG-DTA: 100 ml/分窒素気流中、昇温 10°C/分)

295°C; ピークトップ

#### 【0066】

(製造例 7) 化合物 No. 26 の合成

窒素置換した反応フラスコに、上記実施例 1 と同様の操作により得た中間体 b; 0.0038 mol、インドール誘導体 0.0038 mol、1-ブタノール 34 g 及びトルエン 17 g を仕込み、80~85°C で窒素を吹き込み、溶媒を留出させながら、HPLC で中間体 b のピークが消失するまで反応を行った。室温まで冷却した後、反応液に酢酸エチルを加えて析出させた結晶を濾取し、酢酸エチルで洗浄した後、160°C で真空乾燥を行い、目的物である化合物 No. 26 を収率 60% で得た。

#### 【0067】

得られた化合物 No. 26 については、分析を行って同定した。分析結果を以下に示す。

(分析結果)

①<sup>1</sup>H-NMR (DMSO 溶媒)

(ピークトップのケミカルシフト ppm; 多重度; プロトン数)

(1.76; s; 6)、(3.74; s; 3)、(3.82; s; 3)、(6.04; s; 1)、(7.30-7.34; t; 1)、(7.37-7.43; m; 2)、(7.50-7.54; m; 6)、(7.63-7.64; d; 1)、(7.65-7.66; d; 1)、(7.70-7.72; d; 1) (8.86-8.88; d; 1)

②IR 吸収 (4000-1000 cm<sup>-1</sup>の間での特に大きな吸収)



1604、1573、1475、1456、1436、1380、1348、1294、1243、1218、1195、1091、1066、1018

③CHN元素分析(理論値 C:81.2%、H:5.72%、N:6.11%)

C:81.5%、H:5.69%、N:6.13%

④UV吸収測定(クロロホルム溶媒)

$\lambda_{\max}$ ; 606 nm、 $\epsilon$ ;  $1.45 \times 10^5$

⑤分解温度(TG-DTA:100 ml/分窒素気流中、昇温10℃/分)

273℃;ピークトップ

### 【0068】

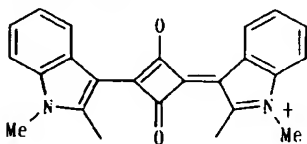
(評価例1) 溶解性評価

上記製造例で得られた化合物(表1参照)及び以下に示す比較化合物1~3について、20℃でのエチルメチルケトンへの溶解性を評価した。評価は、化合物濃度0.1~0.3質量%の範囲において0.05質量%刻みで行い、溶解するか、不溶であるかを観察した。結果を表1に示す。

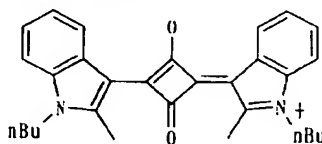
### 【0069】

【化10】

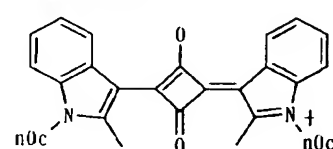
比較化合物1



比較化合物2



比較化合物3



(式中、Meはメチル基、nBuは第一ブチル基、nOcは第一オクチル基を表す。)

### 【0070】

【表 1】

試験化合物	溶 解 性
化合物 No.1	0.2 質量%溶解、0.25 質量%不溶
化合物 No.2	0.3 質量%溶解
化合物 No.4	0.15 質量%溶解、0.2 質量%不溶
化合物 No.5	0.3 質量%溶解
化合物 No.14	0.3 質量%溶解
化合物 No.26	0.3 質量%溶解
比較化合物 1	0.1 質量%不溶
比較化合物 2	0.1 質量%不溶
比較化合物 3	0.1 質量%溶解、0.15 質量%不溶

## 【0071】

表 1 から明らかなように、本発明のシアニン化合物は、類似の化合物と比較して、有機溶剤への溶解性に優れることが確認された。

## 【0072】

## (評価例 2) 耐熱性評価

化合物 No. 1 又は比較化合物 3 : 10 mg、ポリカーボネート 10 質量%クロロホルム溶液 (商品名: KEL-GEF; タキロン社製) : 150 mg 及びクロロホルム 3000 mg を混合した溶液を、20×20 mm のガラス板上に 1500 rpm、60 秒でスピンコートして試験片を作成した。得られた試験片について UV 吸収スペクトルを測定した後、該試験片を熱風循環式乾燥機中 120℃ で保存し、加熱保存開始から 41 時間後に再び UV 吸収スペクトルを測定した。その結果、加熱保存前の UV 吸収スペクトルの  $\lambda_{\max}$  での吸光度に対する加熱保存後の吸光度残率は、化合物 No. 1 を用いた試験片は 83% であったのに対して、比較化合物 3 を用いた試験片は 50% であり、本発明のシアニン化合物は耐熱性に優れることが確認された。

## 【0073】

## (評価例 3) 耐光性評価

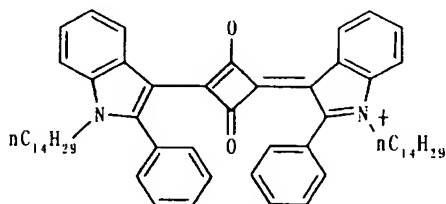
エチルメチルケトンと 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパン-1-オールとの体積比 1 : 1 の混合溶媒を用いて、表 2 に記載の試験化合物の 1 質量% 溶液を調製した。この溶液を用いて、20 × 20 mm のポリカーボネート板上に 2000 rpm、60 秒でスピンコートを行い試験片を作成した。得られた試験片について UV 吸収スペクトルを測定した後、該試験片に 55000 ルクスの光を照射し、照射前の UV 吸収スペクトルの  $\lambda_{\max}$  での吸光度に対する照射後の吸光度残率が 50 % になるまでの時間を測定した。結果を表 2 に示す。

【0074】

【表 2】

試験化合物	$\lambda_{\max}$ 50% 減少時間
化合物 No.1	58 時間
化合物 No.3	26 時間
化合物 No.5	38 時間
比較化合物 4*	1.2 時間

\*比較化合物 4



【0075】

表 2 より明らかなように、本発明のシアニン化合物は、比較化合物に比べて、光を照射した際の吸光度残率の減少が格段に緩やかであり、耐光性に優れることが確認された。

【0076】

(実施例 1)

下記の配合をプラストミルで 260℃、5 分間熔融混練した。混練後、直径 6 mm のノズルから押出し水冷却ペレタイザーで色素含有ペレットを得た。このペレットを電気プレスを用いて 250℃で 0.25 mm 厚の薄板に成形した。この

薄板を（株）日立製作所スペクトロフォトメーターU-3010で測定したところ、 $\lambda_{\max}$ が588nmで、半値巾が29nmであり、光学フィルターとして好適であることが確認された。

**【0077】**

（配合）

ユーピロンS-3000 100g

（三菱瓦斯化学（株）製；ポリカーボネート樹脂）

化合物No. 1 0.01g

**【0078】**

（実施例2）

下記の配合にてUVワニスを作成し、易密着処理した188ミクロン厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに、該UVワニスをバーコーター#9により塗布した後、80℃で30秒乾燥させた。その後、赤外線カットフィルムフィルター付き高圧水銀灯にて紫外線を100mJ照射し、硬化膜厚約5ミクロンのフィルムを得た。このフィルムを（株）日立製作所スペクトロフォトメーターU-3010で測定したところ、 $\lambda_{\max}$ が590nmで半値巾が29nmであり、光学フィルターとして好適であることが確認された。

**【0079】**

（配合）

アデカオプトマーKRX-571-65 100g

（旭電化工業（株）製UV硬化樹脂、樹脂分80重量％）

化合物No. 3 0.5g

メチルエチルケトン 60g

**【0080】**

（実施例3）

下記の配合にてバインダー組成物を作成し、易密着処理した188ミクロン厚のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムに、該バインダー組成物をバーコーター#9により塗布し、80℃で30秒乾燥した。その後、このフィルムを0.9mm厚アルカリガラス板に100℃で熱圧着し、ガラス板とPETフィ

ルムとの間のバインダー層に光吸収性色素を含有する P E T 保護ガラス板を作成した。これらの P E T 保護ガラス板について（株）日立製作所スペクトロフォトメーター U - 3 0 1 0 で測定したところ、 $\lambda_{\max}$  及び半値巾の結果から、これらの P E T 保護ガラス板は、いずれも光学フィルターとして好適であることが確認された。結果を表 3 に記載する。

## 【 0 0 8 1 】

（配合）

アデカアークルズ R - 1 0 3 1 0 0 g

（旭電化工業（株）製アクリル樹脂系バインダー、樹脂分 5 0 重量％）

試験化合物（表 3 に記載） 0 . 1 g

## 【 0 0 8 2 】

【表 3】

N o .	試験化合物	$\lambda_{\max}$ (nm)	半値巾 (nm)
実施例 3-1	化合物 No.5	587	29
実施例 3-2	化合物 No.14	602	30
実施例 3-3	化合物 No.22	590	33
実施例 3-4	化合物 No.23	597	36
実施例 3-5	化合物 No.26	606	34

## 【 0 0 8 3 】

上記実施例 1 ～ 3 より明らかなように、本発明のシアニン化合物を使用した本発明の光学フィルターは、特定の波長（5 5 0 ～ 6 2 0 nm）にシャープな吸収（半値巾 5 0 nm 以下）を有することが確認された。

## 【 0 0 8 4 】

（実施例 4）

前記評価例 3 と同様にして試験片を作成し、該試験片について薄膜の透過 U V スペクトルと入射角 5 ° の反射光の U V スペクトルを測定した。測定結果を表 4 に示す。なお、表 4 における反射光の 6 5 0 nm の強度は、反射光の  $\lambda_{\max}$  の強度に対する相対強度である。

【0085】

【表 4】

No.	試験化合物	透過 $\lambda_{\max}$	反射光 $\lambda_{\max}$	反射光の 650nm の強度
実施例 4-1	化合物 No.1	610nm	659nm	95.7%
実施例 4-2	化合物 No.3	608nm	651nm	100%
実施例 4-3	化合物 No.5	611nm	656nm	95.9%

【0086】

光ディスクに代表される光学記録媒体の再生モードでは、レーザ光を光学記録媒体に反射させた反射光について、レーザ波長の光量の差で記録の有無を検出するので、反射光の吸収において、レーザ光の波長に近いところで大きい吸収強度を示すものほど好ましい。表4の結果から、本発明のシアニン化合物は、DVD-R等の650nmのレーザ光を用いる光学記録媒体に用いられる光学記録材料として好適である。

【0087】

## 【発明の効果】

本発明によれば、光学要素として有用な、耐熱性及び耐光性に優れた新規シアニン化合物を提供することができる。また、該シアニン化合物を用いた光学フィルターは、画像表示装置用の光学フィルターとして好適であり、該シアニン化合物を含有してなる光学記録材料は、光学記録媒体の光学記録層の形成に好適に用いることができる。

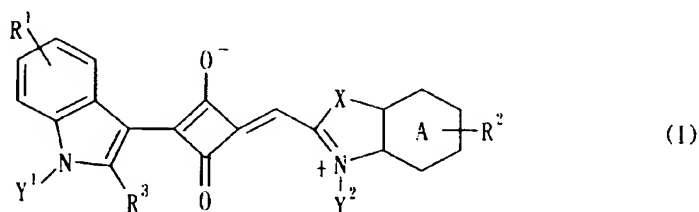
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特に、画像表示装置用の光学フィルター及びレーザ光による光学記録材料に用いられる光学要素に適した、耐光性及び耐熱性に優れた化合物を提供すること。

【解決手段】 下記の一般式 (I) で表されるシアニン化合物。

【化 1】



(式中、環 A は、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、 $R^1$  及び  $R^2$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基又は炭素数 6～30 のアリール含有基を表し、 $R^3$  は、水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基又は炭素数 6～30 のアリール含有基を表し、X は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $-CR^4R^5-$ 、 $-NH-$  又は  $-NY'-$  を表し、 $Y^1$  及び  $Y^2$  は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1～30 の有機基を表し、 $R^4$  及び  $R^5$  は、各々独立に、炭素数 1～4 のアルキル基、ベンジル基、連結して炭素数 3～6 のシクロアルカン-1, 1-ジイル基を形成する基を表し、 $Y'$  は、炭素数 1～30 の有機基を表す。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 0 1 7 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 3 8 7 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 5 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号
氏 名	旭電化工業株式会社